

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

JC927 U.S. PTO  
10/023799  
12/21/01

Applicant: Yushi HORIUCHI et al.  
Title: SILICON/SILICON CARBIDE COMPOSITE AND  
PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME  
Appl. No.: Unassigned  
Filing Date: DEC 21 2001  
Examiner: Unassigned  
Art Unit: Unassigned

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

- Japanese Patent Application No. 2000-398035 filed December 27, 2000.
- Japanese Patent Application No. 2001-084902 filed March 23, 2001.

Respectfully submitted,

Date DEC 21 2001

By  34371


FOLEY & LARDNER  
Customer Number: 22428



22428

PATENT TRADEMARK OFFICE

Telephone: (202) 672-5414  
Facsimile: (202) 672-5399

 Richard L. Schwaab  
Attorney for Applicant  
Registration No. 25,479

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC927 U.S. PTO  
10/023799  
12/21/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-398035

出 願 人

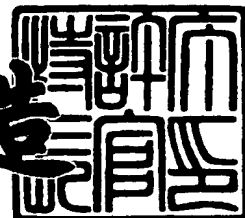
Applicant(s):

東芝セラミックス株式会社

2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3093794

【書類名】 特許願

【整理番号】 TSA0050P

【提出日】 平成12年12月27日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C04B 35/565

【発明者】

【住所又は居所】 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラ  
ミックス株式会社 小国製造所内

【氏名】 堀内 雄史

【発明者】

【住所又は居所】 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラ  
ミックス株式会社 小国製造所内

【氏名】 山口 昌宏

【発明者】

【住所又は居所】 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラ  
ミックス株式会社 小国製造所内

【氏名】 李 剣輝

【特許出願人】

【識別番号】 000221122

【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101878

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 茂

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9204946

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化ケイ素材の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維厚さが  $150\text{ }\mu\text{m}$  以下であるセルロース繊維を、非酸素性雰囲気下にて、 $500^{\circ}\text{C}$  以上  $1500^{\circ}\text{C}$  以下で加熱し、かさ密度が  $0.10\text{ g/cm}^3$  以上  $0.80\text{ g/cm}^3$  以下であるカーボン多孔質体を得る第 1 の工程と、

前記カーボン多孔質体を、シリコン元素を含有する雰囲気下にてケイ化処理する第 2 の工程とを含むことを特徴とする炭化ケイ素材の製造方法。

【請求項 2】 前記セルロース繊維の繊維厚さが  $5\text{ }\mu\text{m}$  以上  $80\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の炭化ケイ素材の製造方法。

【請求項 3】 前記セルロース繊維の長さは、 $1.5\text{ mm}$  以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 4】 前記セルロース繊維は、製紙用パルプであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載の炭化ケイ素体の製造方法。

【請求項 5】 前記第 1 の工程により得られたカーボン多孔質体のかさ密度は、 $0.70\text{ g/cm}^3$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の炭化ケイ素体の製造方法。

【請求項 6】 前記第 2 の工程におけるケイ化処理は、熔融シリコンと反応させること、または、一酸化ケイ素ガスと反応させることのいずれかであることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の炭化ケイ素材の製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 の工程により得られたカーボン多孔質体は、ハロゲン系ガス雰囲気下にて、 $1100^{\circ}\text{C}$  以上  $2000^{\circ}\text{C}$  以下で加熱し、純化する工程を経た後、第 2 の工程に至ることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかに記載の炭化ケイ素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化ケイ素材の製造方法に関し、より詳細には、セルロース繊維を原料とした炭化ケイ素材の製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

炭化ケイ素材は、硬度が高く、耐熱性に優れ、電気抵抗が大きい等の特性を有するものであるため、研磨材、耐火物、発熱体等に利用されている。

しかしながら、炭化ケイ素材は、上記のように、硬度が高いという特性を有するため、成形加工性が悪く、脆いという欠点を有している。

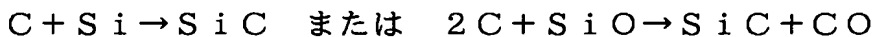
## 【 0 0 0 3 】

従来、前記炭化ケイ素材の製造は、炭化ケイ素粉末を出発原料とした反応焼結法、カーボン成形体を基材としてケイ化処理を行うカーボンケイ化法等により行われていた。

反応焼結法は、炭化ケイ素粉末を原料として、結合剤等を添加して成形した後、非酸化性雰囲気下にて、700～900℃で仮焼し、その後、熔融シリコンを含浸させ、反応焼結させて、炭化ケイ素材を製造する方法である。

## 【 0 0 0 4 】

一方、カーボンケイ化法は、例えば、特開平2-56307号公報、特開昭63-242969号公報等の開示されているような方法が一般的である。すなわち、黒鉛、ピッチ等のカーボン材による多孔質成形体に熔融シリコンまたは一酸化ケイ素ガスを浸透させる等の方法で、



等の反応により、カーボンをケイ化させる方法である。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記反応焼結法においては、原料である炭化ケイ素粉末が高価であり、また、製品である炭化ケイ素材の純度は、前記原料の純度に依存するものである。よって、高純度の炭化ケイ素粉末が高価であるため、反応焼結法は、コスト面からも、高純度の炭化ケイ素材を製造するのは困難である。

また、仮焼後の成形加工の際、結合剤の炭化により硬度が増大するため、焼結

前における加工性が悪く、加工コストも高い等の課題を有するものであった。

さらに、高密度化のため、通常、原料の炭化ケイ素粉末として、粒径数 $\mu\text{m}$ の微粉と粒径数10～数100 $\mu\text{m}$ の粗粉とを混合して用いるが、前記粗粉は、成形加工の際、脱落しやすく、このことも難加工性の一因となっていた。

#### 【0006】

一方、前記カーボンケイ化法は、上記反応式の反応速度が小さいため、緻密質のカーボンを完全にケイ化させることは困難であり、多くの場合は、カーボンの表面のみがケイ化され、炭化ケイ素層が形成される。このため、カーボン-炭化ケイ素の複合材料としてしか製品化されていなかった。

#### 【0007】

また、カーボンケイ化法においては、寸法安定性、成形加工容易性等の観点から、カーボン材原料に樹脂を添加して成形する方法が知られており、例えば、樹脂処理された紙等のセルローズシートによる成形体を炭化させた後、炭化ケイ素材を得る方法が、特公昭49-39887号公報に開示されている。

しかしながら、この方法によれば、得られる炭化体が高密度で、緻密化されているため、内部まで完全にケイ化することは困難であり、多層薄肉構造体としての炭化ケイ素材しか得られない。

#### 【0008】

そこで、本発明は、上記のような従来技術における課題を解決するためになされたものであり、製紙パルプ等のセルローズ繊維を原料として、カーボンケイ化方法を利用することにより、未反応カーボンの残存量が少ない、高純度の炭化ケイ素材を得ることができる炭化ケイ素材の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る炭化ケイ素材の製造方法は、繊維厚さが150 $\mu\text{m}$ 以下であるセルローズ繊維を、非酸化性雰囲気下にて、500℃以上1500℃以下で加熱し、かさ密度が0.10 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上0.80 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるカーボン多孔質体を得る第1の工程と、前記カーボン多孔質体を、シリコン元素を含有する

雰囲気下にてケイ化処理する第 2 の工程とを含むことを特徴とする。

前記セルロース繊維を原料として、上記のようなカーボン多孔質体を経て、ケイ化させることにより、未反応カーボンの残存量が少ない、高純度の炭化ケイ素材を得ることができる。

【 0 0 1 0 】

前記セルロース繊維の繊維厚さは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下であることが、より好ましい。

上記範囲内の繊維厚さであれば、現実的に繊維としての構造体として存在し得るものであり、また、製造コスト、未反応カーボンの残存量の低減の観点から好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、前記セルロース繊維の長さは、 $1.5\text{mm}$ 以上であることが好ましい。

$1.5\text{mm}$ 以上の長さのセルロース繊維を用いることにより、カーボン多孔質体は、その取扱いが容易となる程度に強度が増大し、また、より強度の高い炭化ケイ素材が得られる。

【 0 0 1 2 】

さらにまた、前記セルロース繊維は、製紙用パルプであることが好ましい。

炭化して得られるカーボン多孔質体のかさ密度が均一となり、また、取り扱いが容易であること等を考慮したものである。

【 0 0 1 3 】

また、前記第 1 の工程により得られたカーボン多孔質体のかさ密度は、 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$  以下であることが、より好ましい。

カーボン多孔質体のかさ密度が上記範囲内であれば、未反応カーボンの残存量が低減される。

【 0 0 1 4 】

前記第 2 の工程におけるケイ化処理は、溶融シリコンと反応させること、または、一酸化ケイ素ガスと反応させることのいずれかであることが好ましい。

これらのケイ化処理方法は、内部においても未反応カーボンの残存量の少ない炭化ケイ素材を得るために好適な方法である。



## 【 0 0 1 5 】

前記製造方法においては、前記第 1 の工程により得られたカーボン多孔質体は、ハロゲン系ガス雰囲気下にて、 $1100^{\circ}\text{C}$ 以上 $2000^{\circ}\text{C}$ 以下で加熱し、純化する工程を経た後、第 2 の工程に至ることが好ましい。

この工程は、より高純度の炭化ケイ素材を製造するための純化处理を行うものである。

## 【 0 0 1 6 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る炭化ケイ素材の製造方法は、まず、第 1 の工程として、繊維厚さが $150\mu\text{m}$ 以下であるセルロース繊維を、非酸化性雰囲気下にて、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し、かさ密度が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるカーボン多孔質体を得る。

そして、第 2 の工程として、前記カーボン多孔質体を、シリコン元素を含有する雰囲気下にてケイ化处理を行う。

本発明は、セルロース繊維を原料として、炭化处理を行い、かさ密度が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるカーボン多孔質体を作製し、このカーボン多孔質体をケイ化させることにより、未反応カーボンの残存量が少ない、高純度の炭化ケイ素材を得るものである。

## 【 0 0 1 7 】

本発明において、原料として用いるセルロース繊維は、植物の種子やじん皮、木材等の繊維であり、炭化して得られたカーボン多孔質体のかさ密度が均一となるものを用いることが好ましい。

また、取り扱いが容易であること等を考慮して、製紙用パルプを用いることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

前記セルロース繊維の繊維厚さとは、通常、繊維の太さ意味するものであるが、例えば、繊維が中空パイプ状である場合は、そのパイプ部分の肉厚をいう。そのパイプ部分の内側もケイ化されることから、パイプ部分の太さよりも、むしろ

、その肉厚を繊維厚さとして捉える方が好ましいからである。

本発明においては、この繊維厚さは、 $150\mu\text{m}$ 以下とする。繊維厚さが $150\mu\text{m}$ を超えると、炭化ケイ素材中に未反応カーボンが1重量%以上残存してしまう。

また、セルロース繊維の繊維厚さは、小さいほどよいが、 $5\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。繊維厚さが $5\mu\text{m}$ 未満であると、現実的に繊維としての構造体として存在することが困難である。一方、繊維厚さが $80\mu\text{m}$ を超える場合は、製造コストの面から好ましくなく、 $80\mu\text{m}$ 以下とすることにより、炭化ケイ素材中の未反応カーボンの残存量をより確実に低減させることができる。

#### 【0019】

また、前記セルロース繊維の長さは、 $1.5\text{mm}$ 以上であることが好ましい。 $1.5\text{mm}$ 以上の長さのセルロース繊維を用いることにより、カーボン多孔質体は、その取扱いが容易となる程度に強度が増大し、また、より強度の高い炭化ケイ素材が得られる。

#### 【0020】

前記セルロース繊維の炭化は、非酸化性雰囲気下にて、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下で加熱することにより行う。セルロース繊維中のカーボンが酸化されないようにするため、非酸化性雰囲気とする必要があり、通常、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気、真空または $10\text{torr}$ 以下の減圧とする。

また、炭化温度は $500^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下とする。炭化温度が $500^{\circ}\text{C}$ 未満では、炭化が十分に進行せず、第2の工程で十分にケイ化されないこととなる。一方、炭化温度が $1500^{\circ}\text{C}$ を超えると、黒鉛化されるおそれがあり、かさ密度が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるカーボン多孔質体が得られない。

#### 【0021】

第1の工程で得られるカーボン多孔質体は、かさ密度が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。かさ密度が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、カーボン多孔質体が、構造体としての強度を維持することが困難である。一方

、かさ密度が $0.80\text{ g/cm}^3$ を超えると、未反応カーボンの残存量が多くなる。前記かさ密度は、より好ましくは、 $0.70\text{ g/cm}^3$ 以下である。

#### 【0022】

次に、前記カーボン多孔質体をケイ化させる第2の工程は、シリコン元素を含有する雰囲気下にて行う。このケイ化処理は、ピッチ、カーボンブラック等の通常の炭素材を原料とした場合のケイ化処理と同様に行うことができる。その中でも特に、本発明においては、熔融シリコンと反応させること、または、一酸化ケイ素ガスと反応させることのいずれかであることが好ましい。これらのケイ化処理方法は、カーボン多孔質体の内部にまでシリコンを導入することができ、内部においても未反応カーボンの残存量の少ない炭化ケイ素材を得るために好適な方法である。

#### 【0023】

熔融シリコンと反応させる方法としては、具体的には、減圧雰囲気下、 $1400^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $1600^{\circ}\text{C}$ 程度で、カーボン多孔質体を熔融シリコン中に浸漬し、カーボン多孔質体中に熔融シリコンを含浸させた後、フッ硝酸液に浸漬し、未反応のシリコンを除去することにより、炭化ケイ素材を得る。

また、一酸化ケイ素ガスと反応させる方法としては、具体的には、非酸化性雰囲気下にて、 $1900^{\circ}\text{C}$ 程度で、一酸化ケイ素とカーボン多孔質体中のカーボンとを反応させ、炭化ケイ素材を得る。

#### 【0024】

前記製造方法において、より高純度の炭化ケイ素材を製造するためには、前記第1の工程により得られたカーボン多孔質体を、ハロゲン系ガス雰囲気下にて、 $1100^{\circ}\text{C}$ 以上 $2000^{\circ}\text{C}$ 以下に加熱し、純化する工程を経た後、第2の工程に至ることが好ましい。この純化処理は、ピッチ、カーボンブラック等の通常の炭素材を原料とした場合の純化処理と同様に行うことができる。具体的には、塩素ガスまたは塩化水素ガス雰囲気下にて、 $1100^{\circ}\text{C}$ 以上 $2000^{\circ}\text{C}$ 以下に加熱することにより、第1の工程により得られたカーボン多孔質体中に含まれるアルカリ金属等の不純物を除去する。

純化処理したカーボン多孔質体は、上記と同様の方法によりケイ化処理を行う

ことにより、より高純度の炭化ケイ素材を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

〔実施例 1 ～ 6〕

表 1 の実施例 1 ～ 6 に示す繊維厚さであり、長さ 3 mm のセルロース繊維を原料とした成形体を 1 0 0 0 °C で炭化させ、カーボン多孔質体を得た。

このカーボン多孔質体のかさ密度を水中重量法（アルキメデス法）により測定した。

次に、前記カーボン多孔質体に、1 6 0 0 °C で溶融シリコンを含浸させ、炭化ケイ素材を得た。

この炭化ケイ素材のかさ密度と気孔率を水中重量法（アルキメデス法）により測定した。また、燃焼加熱法により未反応カーボン量を測定した。

これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 6 】

〔比較例 1 ～ 3〕

表 1 の比較例 1 ～ 3 に示す繊維厚さであり、長さ 3 mm のセルロース繊維を原料として用い、それ以外については、実施例 1 と同様にして炭化ケイ素材を作製し、各種測定を行った。

これらの結果を表 1 に示す。

なお、比較例 3 において得られた炭化ケイ素材は、形崩れしてしまった。

【 0 0 2 7 】

〔比較例 4〕

バルク肉厚が 2 0 0  $\mu$  m のピッチを原料として用い、それ以外については、実施例 1 と同様にして炭化ケイ素材を作製し、各種測定を行った。

これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

〔比較例 5〕

バルク肉厚が 20  $\mu\text{m}$  のカーボンプラックを原料として用い、実施例 1 と同様にしてカーボン多孔質体を作製し、かさ密度を測定した。

この結果を表 1 に示す。

前記カーボン多孔質体に、1600℃で溶融シリコンを含浸させたところ、ケイ化部分と未ケイ化部分とが分離し層状剥離を生じ、形状を維持することができなかった。

【0029】

〔比較例 6〕

バルク肉厚が 70  $\mu\text{m}$  の等方性炭素材を原料として用い、実施例 1 と同様にしてカーボン多孔質体を作製し、かさ密度を測定した。

この結果を表 1 に示す。

前記カーボン多孔質体に、1600℃で溶融シリコンを含浸させたところ、カーボン多孔質体の表面のみケイ化され、内部はケイ化されなかった。

【0030】

【表 1】

		繊維(バルク) 厚さ( $\mu\text{m}$ )	カーボン多孔質体の かさ密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	炭化ケイ素材		未反応カーボン 量( $\text{wt}\%$ )
				密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	気孔率( $\%$ )	
実 施 例	1	20	0.394	2.639	0.23	0.23
	2	20	0.688	2.927	0.10	0.16
	3	38	0.633	2.852	0.30	0.13
	4	46	0.241	2.533	0.10	0.09
	5	80	0.605	2.828	0.25	0.20
	6	150	0.423	2.720	0.40	0.25
比 較 例	1	70	0.810	2.941	0.04	1.11
	2	180	0.666	2.913	0.22	2.36
	3	3	0.095	2.480	0.89	0.05
	4	200	0.528	2.799	0.60	3.60
	5	20	0.795	—	—	—
	6	70	1.60	—	—	—

## 【0031】

表1に示したように、繊維厚さが $150\mu\text{m}$ 以下であるセルロース繊維を原料として用い、かつ、得られたカーボン多孔質体のかさ密度が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である場合（実施例1～6）は、未反応カーボン量が $0.25$ 重量%以下であり、気孔率が $0.4\%$ 以下の緻密な、より好ましい炭化ケイ素材が得られた。

一方、カーボン多孔質体のかさ密度が $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ を超える場合（比較例1）、および、繊維厚さが $150\mu\text{m}$ を超えるセルロース繊維を原料として用いた場合（比較例2）は、得られた炭化ケイ素材中の未反応カーボン量が $1$ 重量%以上であった。

また、カーボン多孔質体のかさ密度が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 未満である場合（比較例3）は、未反応カーボン量が $1$ 重量%未満であり、最も少なかったが、炭化ケイ素材の強度が小さく、形崩れしてしまった。

## 【0032】

さらに、ピッチを原料としたカーボン多孔質体を用いた場合（比較例4）は、ピッチの粒子が塊状になりやすく、バルク厚さが $150\mu\text{m}$ 以上となり、このため、得られた炭化ケイ素材中に未反応カーボンが残存しやすく、 $3.60$ 重量%と最も多く残存していた。

また、カーボンブラックを原料としたカーボン多孔質体を用いた場合（比較例5）は、バルク厚さは $20\mu\text{m}$ であったが、カーボンブラックはミクロ的な炭素の構造が層状であるため、熔融シリコンを含浸させる際、層方向に沿ってケイ化が進行し、層間での膨潤により、層状剥離が生じ、形状を維持することができなかった。

さらにまた、特殊炭素材（等方性炭素材）を原料とした場合（比較例6）は、カーボン多孔質体のかさ密度が $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ を超える緻密な構造となり、このため、上記のように、熔融シリコンを含浸させたところ、カーボン多孔質体の表面のみケイ化され、内部はケイ化されなかった。

## 【0033】

上記のことから、セルロース繊維を原料とし、その繊維厚さが $150\mu\text{m}$ 以下

であり、かつ、得られたカーボン多孔質体のかさ密度が $0.10\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.80\text{ g/cm}^3$ 以下である場合に、未反応カーボン量が0.25重量%以下であり、気孔率が0.4%以下の緻密な、より好ましい炭化ケイ素材を得ることができることが認められた。

なお、上記実施例1～6および比較例1～3におけるセルロース繊維を原料とした成形体は、いずれも、繊維の種類および／または成形体の密度は異なるものである。

## 【0034】

## [実施例7～9]

繊維厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ であり、表2の実施例7～9に示す長さのセルロース繊維を原料とした成形体を $1000^\circ\text{C}$ で炭化させ、カーボン多孔質体を作製し、曲げ強度を測定した。

次に、得られたカーボン多孔質体に、 $1600^\circ\text{C}$ で熔融シリコンを含浸させ、炭化ケイ素材を作製し、曲げ強度を測定した。

これらの結果を表2に示す。

## 【0035】

## 【表2】

実施例	セルロース繊維 長さ(mm)	カーボン多孔質体 の強度(MPa)	炭化ケイ素材 の強度(Mpa)
7	0.88	1	220
8	1.50	2.5	285
9	3.88	3.6	320

## 【0036】

表2に示したように、セルロース繊維の長さを $1.5\text{ mm}$ 以上とすることにより、カーボン多孔質体の強度が $2\text{ MPa}$ 以上となり、取扱いも容易であった。また、炭化ケイ素材の強度も、より高くなることが認められた。

## 【0037】

## [実施例10]

繊維厚さ 5 0  $\mu$  m、長さ 3 m m のセルロース繊維原料として、製紙用パルプを用いて成形体を作製した。

この成形体の任意の箇所では 5 c m<sup>3</sup> のサンプルを採取し、密度を測定し、その標準偏差を求めた。

前記成形体を 1 0 0 0 °C で炭化させ、カーボン多孔質体を得た。

次に、前記カーボン多孔質体に、1 6 0 0 °C で熔融シリコンを含浸させ、炭化ケイ素材を得た。

前記カーボン多孔質体および炭化ケイ素材について、実施例 1 と同様にして、かさ密度、気孔率、未反応カーボン量を求めた。

また、炭化ケイ素材の密度およびその標準偏差を、成形体の密度と同様の測定方法により求めた。

これらの結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 8 】

[ 実施例 1 1 ]

繊維厚さ 5 0  $\mu$  m、長さ 3 m m のセルロース繊維原料として、天然木材セルロース繊維を用いて、それ以外については、実施例 1 0 と同様にして炭化ケイ素材を作製し、各種測定を行った。

これらの結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 9 】

【表 3】

実施例	セルロース繊維成形体		カーボン多孔質 体のかさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	炭化ケイ素材			未反応 カーボン量 (wt%)
	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	標準 偏差		密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	標準 偏差	気孔率 (%)	
1 0	0.346	0.011	0.315	2.586	0.088	0.17	0.18
1 1	0.328	0.076	0.298	2.446	0.508	0.21	0.33

【 0 0 4 0 】

表 3 に示したように、原料として用いるセルロース繊維が、製紙用パルプである場合（実施例 1 0）は、天然木材セルロース繊維である場合（実施例 1 1）に



比べて、成形体の密度の標準偏差が小さい、すなわち、成形体の密度がより均一であった。さらに、ケイ化処理により得られた炭化ケイ素材の密度の標準偏差においても同様であることが確認された。

すなわち、本発明で用いるセルロース繊維としては、天然木材セルロースよりも製紙用パルプを用いた方が、得られる炭化ケイ素材の密度およびそれに関連する物理特性（例えば、熱伝導率、熱膨張係数等）の同一素材内での均質性に優れていることが認められた。

【 0 0 4 1 】

〔比較例 7〕

繊維厚さ 2 0  $\mu$  m、長さ 3 m m のセルロース繊維に熱硬化性樹脂を 5 重量% 含浸させたものを用いて成形体を作製し、それ以外については、実施例 1 と同様にして炭化ケイ素材を作製し、各種測定を行った。

これらの結果を表 4 に示す。なお、繊維厚さは、含浸させた樹脂も含む値である。

【 0 0 4 2 】

〔比較例 8〕

繊維厚さ 2 0  $\mu$  m、長さ 3 m m のセルロース繊維に熱硬化性樹脂を 3 0 重量% 含浸させたものを用いて成形体を作製し、それ以外については、実施例 1 と同様にして炭化ケイ素材を作製し、各種測定を行った。

これらの結果を表 4 に示す。なお、繊維厚さは、含浸させた樹脂も含む値である。

【 0 0 4 3 】

【表 4】

	繊維厚 さ( $\mu$ m)	カーボン多孔質体の 密度( $g/cm^3$ )	炭化ケイ素材		未反応カーボン 量(wt%)
			密度( $g/cm^3$ )	気孔率(%)	
実施例 1	20	0.394	2.639	0.23	0.23
比較例 7	80	0.433	2.777	0.33	1.90
比較例 8	80	0.552	2.823	0.11	2.55

## 【0044】

表4に示したように、熱硬化性樹脂を含浸させた場合（比較例7、8）、含浸させない場合（実施例1）よりも、カーボン多孔質体が高密度化し、このため、得られた炭化ケイ素材中に残存する未反応カーボン量は1重量%を超えていた。

また、熱硬化性樹脂を含浸させた場合（比較例7、8）は、その樹脂により繊維厚さが増大し、このため、ケイ化処理において、カーボン多孔質体には、熔融シリコンの未含浸部分が残存していた。

## 【0045】

このことから、セルロース繊維に熱硬化性樹脂を含浸させた場合は、繊維厚さが増大するとともに、カーボン多孔質体が高密度となり緻密化するため、未反応カーボンの残存量が少ない、高純度の炭化ケイ素材を得ることは困難であることが認められた。

## 【0046】

## 【発明の効果】

本発明に係る炭化ケイ素材の製造方法によれば、製紙パルプ等のセルロース繊維を原料として、カーボンケイ化方法を利用することにより、未反応カーボンの残存量が少ない、高純度の炭化ケイ素材を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 未反応カーボンの残存量が少ない、高純度の炭化ケイ素材を得ることができる炭化ケイ素材の製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維厚さが  $150\mu\text{m}$  以下であるセルロース繊維を、非酸化性雰囲気下にて、 $500^{\circ}\text{C}$  以上  $1500^{\circ}\text{C}$  以下で加熱し、かさ密度が  $0.10\text{g}/\text{cm}^3$  以上  $0.80\text{g}/\text{cm}^3$  以下であるカーボン多孔質体を得る第1の工程と、前記カーボン多孔質体を、シリコン元素を含有する雰囲気下にてケイ化处理する第2の工程とを含むことを特徴とする炭化ケイ素材の製造方法を用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221122]

1. 変更年月日 1999年 9月 8日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

氏 名 東芝セラミックス株式会社